

DERWENT-ACC-NO: 1993-221738
DERWENT-WEEK: 200131
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD
TITLE:

Mfg. stampers for photorecording media - comprises coating positive 1st resist on flat inorganic original substrate, exposing part of resist using laser, developing, forming metallic films and removing resist, etc.

PATENT-ASSIGNEE: SEIKO EPSON CORP[SHIH]
PRIORITY-DATA: 1991JP-0307588 (November 22, 1991)
PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05144093 A	June 11, 1993	N/A	016	G11B

007726

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05144093A	N/A	1991JP-0307588	November 22, 1991

INT-CL (IPC): B29C033/38, B29L017:00, G11B007/26

RELATED-ACC-NO: 2001-296236

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05144093A

BASIC-ABSTRACT:

Mfr. comprises (1) coating a positive 1st resist on a flat 1st original substrate (1) of inorganic substance, (2) using laser light, exposing a specified area of the 1st resist with the 1st original substrate turning, (3) using an alkaline soln., developing the exposed area (3) of the 1st resist and forming 1st metallic films (4,5) on the developed and non-developed areas (2,3) respectively, (4) using a solvent, removing the 1st resist (2) undeveloped and 1st metallic film (5) formed on it, forming a 2nd metallic film (6), and using the 2nd metallic film (6) as an electrode, electrochemical moulding a 3rd metal to form 2nd and 3rd metallic films (6), and (5) using the metallic film (6) as a mould, electrochemically moulding a 4th metal, and exfoliating the moulded 4th metal (7) from the metallic film (6) to form a stamper.

ADVANTAGE - Narrower track grooves and smaller pits of the stamper are formed, increasing the recording density of photorecording media.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: MANUFACTURE STAMP PHOTORECORDING MEDIUM COMPRISE COATING POSITIVE RESIST FLAT INORGANIC ORIGINAL SUBSTRATE EXPOSE PART RESIST LASER DEVELOP FORMING METALLIC FILM REMOVE RESIST

DERWENT-CLASS: A32 A89 G06 L03 M11 T03 W04

CPI-CODES: A11-B11; A12-L03C; G06-C06; G06-D04; G06-D07; G06-G; G06-G18; L03-G04B; M11-D;

EPI-CODES: T03-B01D1; T03-B01E1A; W04-C01E;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0229 0231 2016 2194 2198 2344 2382 2419 2462 2481 2498 2545 2718 2745 2805 2841 2851

Multipunch Codes: 014 03- 04- 231 353 359 371 376 402 405 431 466 471 477 524

53- 623 629 658 014 03- 371 376 456 458 476 634 649

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-098685

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-170025

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-144093

(43)公開日 平成5年(1993)6月11日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G11B 7/26	511	7215-5D		
B29C 33/38		8927-4F		
// B29L 17:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数5(全16頁)

(21)出願番号 特願平3-307588

(22)出願日 平成3年(1991)11月22日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 矢竹 正弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 光記録媒体用スタンプの製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来より細いグループおよび小さいビットを形成することが可能になり、高密度化した光記録媒体に用いる基板を作成できるので、光記録媒体の高密度化が可能とする。

【効果】 光記録媒体に用いるスタンプのトラック溝の幅を従来のものより細く、ビットを従来のものより小さくできるので、光記録媒体の記録密度を増加させる短波長記録のための記録膜を用いた系に必要な基板を提供することができるようになり、それによって光記録媒体の記録密度を増加させることが可能になるという効果と、従来の光学系を用いて、従来より細い溝や小さいビットを形成できるという効果がある。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機物からなる表面が平滑な第1の原盤の上に、ポジ型の第1のレジストを塗布し、レーザー光を集光して前記第1の原盤を回転させながら前記第1のレジストの特定領域を露光し、アルカリ溶液によって前記第1のレジストの露光部分を現像した後、該現像部分および非現像部分に第1の金属膜を成膜し、現像されずに残った前記第1のレジスト部分、および現像されずに残った前記第1のレジスト上に成膜された前記第1の金属膜を溶剤を用いて除去した後、さらに第2の金属膜を成膜し、該第2の金属膜を電極にして該第2の金属膜と同種または異種の第3の金属を電鍍し、前記第1の原盤から剥離して金属板とし、該金属板に残っている前記第1の金属膜を除去することによって形成された金属板を型として、前記第3の金属と同種または異種の第4の金属を電鍍した後、前記金属板から剥離することによって作製することを特徴とする光記録媒体用スタンプの製造方法。

【請求項2】 無機物からなる表面が平滑な第2の原盤の上に第5の金属膜を成膜し、該第5の金属膜を電極にして前記第5の金属層と同種または異種の第6の金属を電鍍して第6の金属層を形成し、該第6の金属層の上にポジ型の第2のレジストを塗布し、前記第2の原盤を回転させながら前記第2のレジストを、集光したレーザー光により露光し、アルカリ溶液によって前記第2のレジストの露光部分を現像し、該現像した部分および前記第2のレジストの非現像部分にさらに前記第6の金属と同種の第7の金属膜を真空成膜し、前記第2のレジストの現像されずに残った部分及び前記第2のレジストの現像されずに残った部分に成膜された前記第7の金属膜を、溶剤を用いて除去することによって作製することを特徴とする光記録媒体用スタンプの製造方法。

【請求項3】 無機物からなる表面が平滑な第3の原盤の上にポジ型の第3のレジストを塗布し、レーザー光を用いて前記第3の原盤を回転させながら前記第3のレジストを露光し、アルカリ溶液によって前記第3のレジストの露光部分を現像し、該現像部分および非現像部分に第8の金属膜を成膜し、該第8の金属膜と同種または異種の第9の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前記第8の金属膜を成膜する前に第10の金属膜を成膜し、前記第8および前記第10の金属膜を電極にして前記第

2

8の金属と同種または異種の前記第9の金属を電鍍し、その後前記第10の金属を溶かす溶液を用いて前記第10の金属膜を、溶剤を用いて現像されずに残った前記第3のレジストを除去することによって形成することを特徴とする光記録媒体用スタンプの製造方法。

【請求項4】 無機物からなる表面が平滑な第4の原盤の上に、ポジ型の第4のレジストを塗布し、レーザー光を集光して前記第4の原盤を回転させながら前記第4のレジストの特定領域を露光し、アルカリ溶液を用いて前記第4のレジストの露光部分を現像した後、該現像部分および非現像部分に第11の金属膜を成膜し、該第11の金属膜を電極にして第12の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前記第4のレジストの上に第1の水溶性樹脂層を形成した後前記露光を行なう工程を含み、該第1の水溶性樹脂が熱により透過率が増加する性質を有するものであることを特徴とする光記録媒体用スタンプの製造方法。

【請求項5】 無機物からなる表面が平滑な第5の原盤の上に、ポジ型の第5のレジストを塗布し、前記第5の原盤を回転させながら前記第5のレジストの特定領域を露光し、該露光した部分を現像した後、該現像部分および非現像部分に第13の金属膜を成膜し、該第13の金属膜を電極にして第14の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前記第5のレジストの上に第2の水溶性樹脂層を形成したあと露光する工程を有し、該第2の水溶性樹脂が光によりカチオンを発生し、該カチオンにより前記露光に用いる光の透過率が上昇する性質を有するものであることを特徴とする光記録媒体用スタンプの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光を用いて情報の記録、再生または消去を行なう光記録媒体の作成に用いる光記録媒体用スタンプの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ディスクのような光記録媒体のマスタリングにおいて溝やビットを形成するには、ガラス製の原盤上に塗布されたポジ型のレジストを、HeCdレーザーやArレーザーを用いて露光し、アルカリ溶液によって現像し、露光された部分のレジストを除去する方式がとられる。

【0003】 この手法によると、形成される溝幅やビット形状は、レジスト表面に照射されるレーザーのスポット径、レーザーの強度分布、レジスト材料の感度特性によってきまる。一般に、レジストの低面部が狭く、表面

50

部が広がった台形状の断面を有するようになる。これはレジストの露光に用いるレーザー光の強度分布がガウス分布をなしていることによるもので、強度分布のすその広がりビット幅を広げる要因となっている。

【0004】また、上記の溝やビットの幅はレーザー光の直径に略等しく対物レンズの開口数NA及びレーザー光の波長 λ によって決まる。これは $0.82 \times \lambda / NA$ なる式で与えられ、マスタリングに用いられるレーザーの中で波長が短いHeCdレーザー($\lambda = 442 \text{ nm}$)を用い、最も高いNA(0.9)を用いてもスポット径は $0.4 \mu\text{m}$ までにしかならない。例えば光学式ディスクの場合、再生レーザーの光のスポット径はそれほど小さくなく、およそ $1.2 \mu\text{m}$ 程度なので $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度の大きさのビットでの記録を行なっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが近年においては、小型軽量で、比較的高パワーの短波長レーザーや、SHG素子を用いた短波長レーザーが開発されてきている。それらの短波長レーザーを用いた光学系が実用化されると記録には $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ オーダーの記録技術が必要になり、現在の光記録媒体の製造プロセスでは対応できない。

【0006】また、より細い溝や小さいビットを形成するため光学系に 300 nm 未満の波長の光を用いることは難しく、従って光を用いた系におけるレジストの解像度には限界があった。従来のプロセスで形成される $0.4 \mu\text{m}$ より細い線を描くために、半導体プロセスにおいては電子線やX線をを用いることが考えられているが、これを光記録媒体に応用するためには真空系が必要であったり、反射光学系により収差を生じやすく、さらに装置が大がかりになってしまうという課題があった。従って、上記の結果として、 $0.4 \mu\text{m}$ より細い線の解像ができず、光記録媒体の記録密度を高めることに限界があった。

【0007】そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは以下のところにある。光学系の回折限界以下の幅の溝やビットを形成できるので、従来作成が非常に困難とされた幅が $0.4 \mu\text{m}$ より細い溝やビットを形成することができる。それによって、従来より細いグループおよび小さいビットを形成することが可能になり、現在主に用いられている半導体レーザーより波長の短い短波長レーザーを用いた高密度記録に用いる基板を作成でき、光記録媒体の高密度化が可能となる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

(課題を解決するための手段1) 本発明の請求項1になる光記録媒体用スタンプの製造方法は無機物からなる表面が平滑な第1の原盤の上に、ボジ型の第1のレジストを塗布し、レーザー光を集光して前述の第1の原盤を回

転させながら前述の第1のレジストの特定領域を露光し、アルカリ溶液によって前述の第1のレジストの露光部分を現像した後、その現像部分および非現像部分に第1の金属膜を成膜し、現像されずに残った前述の第1のレジスト部分、および現像されずに残った前述の第1のレジスト上に成膜された前述の第1の金属膜を溶剤を用いて除去した後、さらに第2の金属膜を成膜し、その第2の金属膜を電極にしてその第2の金属膜と同種または異種の第3の金属電鍍し、前述の第1の原盤から剥離して金属板とし、その金属板に残っている前述の第1の金属膜を除去することによって形成された金属板を型として、前述の第3の金属と同種または異種の第4の金属を電鍍した後、前述の金属板から剥離することによって作製することを特徴とする。

【0009】(課題を解決するための手段2) 本発明の請求項2になる光記録媒体用スタンプの製造方法は無機物からなる表面が平滑な第2の原盤の上に第5の金属膜を成膜し、その第5の金属膜を電極にして前述の第5の金属層と同種または異種の第6の金属を電鍍して第6の金属層を形成し、その第6の金属層の上にボジ型の第2のレジストを塗布し、前述の第2の原盤を回転させながら前述の第2のレジストを、集光したレーザー光により露光し、アルカリ溶液によって前述の第2のレジストの露光部分を現像し、その現像した部分および前述の第2のレジストの非現像部分にさらに前述の第6の金属と同種の第7の金属膜を真空成膜し、前述の第2のレジストの現像されずに残った部分及び前述の第2のレジストの現像されずに残った部分に成膜された前述の第7の金属膜を、溶剤を用いて除去することによって作製することを特徴とする。

【0010】(課題を解決するための手段3) 本発明の請求項3になる光記録媒体用スタンプの製造方法は無機物からなる表面が平滑な第3の原盤の上にボジ型の第3のレジストを塗布し、レーザー光を用いて前述の第3の原盤を回転させながら前述の第3のレジストを露光し、アルカリ溶液によって前述の第3のレジストの露光部分を現像し、その現像部分および非現像部分に第8の金属膜を成膜し、その第8の金属膜と同種または異種の第9の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前述の第8の金属膜を成膜する前に第10の金属膜を成膜し、前述の第8および前述の第10の金属膜を電極にして前述の第8の金属と同種または異種の前述の第9の金属を電鍍し、その後前述の第10の金属を溶かす溶液を用いて前述の第10の金属膜を、溶剤を用いて現像されずに残った前述の第3のレジストを除去することによって形成することを特徴とする。

【0011】(課題を解決するための手段4) 本発明の請求項4になる光記録媒体用スタンプの製造方法は無機物からなる表面が平滑な第4の原盤の上に、ボジ型の第4のレジストを塗布し、レーザー光を集光して前述の第

4の原盤を回転させながら前述の第4のレジストの特定領域を露光し、アルカリ溶液を用いて前述の第4のレジストの露光部分を現像した後、その現像部分および非現像部分に第11の金属膜を成膜し、その第11の金属膜を電極にして第12の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前述の第4のレジストの上に第1の水溶性樹脂層を形成した後前述の露光を行なう工程を含み、その第1の水溶性樹脂が熱により透過率が増加する性質を有するものであることを特徴とする。

【0012】(課題を解決するための手段5)本発明の請求項5になる光ディスク用スタンプの製造方法は無機物からなる表面が平滑な第5の原盤の上に、ボジ型の第5のレジストを塗布し、前述の第5の原盤を回転させながら前述の第5のレジストの特定領域を露光し、その露光した部分を現像した後、その現像部分および非現像部分に第13の金属膜を成膜し、その第13の金属膜を電極にして第14の金属を電鍍することによって作成する光記録媒体用スタンプにおいて、前述の第5のレジストの上に第2の水溶性の樹脂層を形成したあと露光する工程を有し、その第2の水溶性の樹脂が光によりカチオンを発生し、そのカチオンにより前述の露光に用いる光の透過率が上昇する性質を有するものであることを特徴とする。

【0013】

【作用】

(作用1)本発明の請求項1において、第1のレジスト層を現像することによって第1の原盤の面が露出する。その露出した面の上と現像されなかった第1のレジスト面上に、後で溶解可能な第1の金属を成膜することによって、その第1の金属は現像された部分で山状になって前述の露出した面の上に成膜される。その場合、第1のレジストの表面部を光学系の回折限界幅にすると、第1のレジストの低面部はその回折限界以下が達成できる。その後溶剤によって、現像されずに残った前述のレジスト部分、及び現像されずに残った前述の第1のレジスト上に成膜された前述の第1の金属膜を除去する。次に、後で溶解できない第2の金属をさらに成膜し、その部分を電極にして第3の金属を電鍍する。そして、第1の原盤から剥離して、前述の溶解可能な第1の金属部分を除去する。それにさらに第4の金属を電鍍し、それから剥離することによって、請求項1に記載の光記録媒体用スタンプが作製される。これによってマスタリングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ビットは小さいものを形成することが可能になる。

(作用2)本発明の請求項2において、第2の原盤上に形成された第6の金属層の上に塗られた第2のレジスト層を現像することによって第6の金属面が露出する。その露出した第6の金属面上と現像されなかったレジスト面上に、さらに第7の金属を成膜することによって、そ

れは現像された部分で山状になって前述の露出した第6の金属面上に成膜する。その場合、レジストの表面部を光学系の回折限界幅にすると、レジストの低面部はその回折限界以下が達成できる。その後溶剤によって、現像されずに残った前述のレジスト部分、及び現像されずに残った前述のレジスト上に成膜された前述の第7の金属膜を除去する。そして前述の第2の原盤から剥離することによって、請求項2に記載の光記録媒体用スタンプが形成される。これによってもマスタリングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ビットは小さいものを形成することが可能になる。

【0014】(作用3)本発明の請求項3において、現像したレジストに後で溶解可能な金属を成膜し、その上からスタンプの材質になる金属層を形成すると、後で溶解可能な方の金属膜が現像されたレジストの溝をある程度埋めるので、その後除去することによって溝は浅く細くなる。そして、これによってマスタリングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ビットは小さいものを形成することが可能になる。

【0015】(作用4)本発明の請求項4において、第4のレジスト層の上に水溶性樹脂層を形成することによって、それを現像するとレジストの上に形成された水溶性樹脂層の分だけ溝幅は浅くしかも細くなる。その場合、水溶性樹脂層が熱によりカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有すると、熱により透過率が上昇する領域と、レーザー光のスポットの領域がずれ、それらの重なった部分だけレジストが露光されることになる。従って、その重なった領域はカッティングに用いるレーザー光のスポット領域より当然狭く、小さくなる。これによってマスタリングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ビットは小さいものを形成することが可能になる。

【0016】(作用5)本発明の請求項5において、ガラス原盤上のレジストは回転しながら露光されることになる。レジストの反応はフォノンモードであるため速いが、光によってカチオンを発生しそのカチオンによる反応で透過率が変化する反応は遅い。従ってレジスト層の上に水溶性樹脂層を形成することによって、その反応の時間の差によって透過率が上昇する領域と、レーザー光のスポットの領域がずれ、それらの重なった部分だけレジストが露光されることになる。従って、その重なった領域はカッティングに用いるレーザー光のスポット領域より当然狭く、小さくなる。また、作用4についても同様であるが、ここではレジストはV形状に現像され、V形状の上部は水溶性樹脂層が形成されているため、水でリンスすることによってこの水溶性樹脂は除去される。残ったV形状の下部は同じくV形状をしているが、水溶性樹脂層が除去されただけ溝幅は細くなる。ビットについても同様に、従来の方法によるものより小さいものを形成することが可能になる。

【0017】

【実施例】

(実施例1) 以下本発明の請求項1について図面に基づいて説明する。図1(a)から図1(e)は本発明になる請求項1に示す光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【0018】1はガラス製の第1の原盤、2は第1のレジスト層の未露光部、3は第1のレジストの露光部分、4は現像された部分の第1の金属膜、5は現像されない部分の第1の金属膜、6は真空成膜および電鍍によって形成される第2および第3の金属層、7は6を型にして

【0019】図2は図1に示す本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【0020】8はレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅である。9は現像によって形成される第1のレジストの下部の幅であり、8より狭くなる。10はガラス製の第1の原盤、11は第1のレジストが現像された部分に形成された第3の金属膜、12は現像されずに残った第1のレジスト部である。

【0021】図1(a)から図1(e)に示す光記録媒体用スタンプの作成は以下の方法による。まず、1のガラス製の第1の原盤の表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)のペーパー処理をした後、ポジ型の第1のレジストを塗布する。次にその第1のレジスト層をHeCdレーザー(442nm)を用いて、NAが0.9の光学系を用いてほぼ回折限界で露光する。そうすると2の第1のレジスト層の未露光部および3の第1のレジストの露光部分が形成され、図1(a)に示すようになる。その後アルカリ溶液を用いてこの第1のレジスト層の2の部分の現像する。そして、現像が終わった第1のレジスト表面に第1の金属層であるAgSi合金をスパッタリング法によって成膜すると図1(b)に示すようになる。4は第1のレジストが現像された部分に成膜されたAgSi合金、5が現像されなかった第1のレジスト層に形成されたAgSi合金になる。この4および5の部分はスパッタリング法による真空成膜を行なうが、他の真空成膜法でもよい。また、4の部分はスパッタリング条件を制御してなるべく山状になるようにする。

【0022】その後、アセトン、メチルエチルケトン、エチルアルコールなどの溶剤を用いて、現像されなかった第1のレジスト層および5のAgSi合金を除去する。そしてその上に第2の金属膜としてニッケルをスパッタリング法によって形成すると、図1(c)に示すようになる。そしてこのスパッタリング法によって形成された部分を電極にしてさらに第3の金属であるニッケルを電鍍すると、6の真空成膜および電鍍によって形成される第2および第3の金属層になる。そしてこの6の金属膜を型としてさらに7の第4の金属であるニッケルを電鍍すると図1(d)に示すようになる。そしてこの7

の、6を型にして第4の金属で電鍍した部分であるニッケル層を6から剥離すると図1(e)に示すような光記録媒体用スタンプが形成される。

【0023】次に、図2を用いて図1に示す本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理について説明する。

10のガラス製の第1の原盤に第1のレジストを塗布し、露光および現像すると、12の部分が現像されずに残りこれは台形状になる性質がある。この台形になる具合は用いる第1のレジストの性質や露光条件によって変わる。そうすると8の第1のレジストの表面部が回折限界であると、9の第1のレジストの低面部は回折限界以下になる。この部分に11の後で溶解可能な金属であるAgSiを成膜すると、この幅は9の幅となり、露光に用いる光学系の回折限界より狭くなる。その後第1の原盤上に残った第1のレジストやその上に成膜された第1の金属は溶剤によって容易に剥離できる。そしてニッケルなどの金属を用いて成膜および電鍍し、金属板を形成する。さらにこの金属板を型としてニッケルを電鍍し剥離することによって、従来より細い溝や小さいピットを有する光記録媒体用スタンプを形成することが可能になる。

【0024】(実施例2) 以下本発明の請求項2について図面に基づいて説明する。図3(a)から図3(c)は本発明になる光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【0025】13はガラス製の第2の原盤、14は第5の金属膜、15は第6の金属層、16は第2のレジストの露光部分、17は第2のレジスト層の未露光部、18は現像された部分に成膜された第7の金属膜、19は現像されない部分に成膜された第7の金属膜、20は完成した光記録媒体用スタンプである。

【0026】図4は図3に示す光記録媒体用スタンプの製造方法の作成原理を説明するための図である。

【0027】21はレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅である。22は現像によって形成されるレジストの下部の幅であり、21より狭くなる。23はガラス製の第2の原盤、24は第2のレジストが現像された部分に形成された金属膜、25は現像されずに残った第2のレジスト部である。

【0028】図3(a)から図3(c)に示す光記録媒体用スタンプの作成は以下の方法による。まず、13のガラス製の第2の原盤の表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)のペーパー処理をした後、ポジ型のレジストを塗布する。このレジストは第2の原盤とその上に形成される金属層の剥離を良くするためのものである。第2のレジストと同じでも異なっても何等問題ない。次に第5の金属であるニッケルをスパッタリング法によって1000Å成膜する。そして第6の金属であるニッケルをさらに電鍍し、第5および第6の金属からなる金属層とする。そしてこの表面に部分にさらにHM

DSのペーパー処理を行なう。ここで、面精度を確保するため、HMDS処理をする前にさらにニッケル等の金属を真空成膜することもよい。そしてポジ型の第2のレジストを略1 μ mスピンコート法によって形成する。その第2のレジスト層をHeCdレーザー(442nm)と、NAが0.9の光学系を用いてほぼ回折限界で露光する。そうすると16の第2のレジストの露光部分および17の第2のレジスト層の未露光部が形成され、図3(a)に示すようになる。

【0029】その後アルカリ溶液を用いてこの第2のレジスト層を現像する。そして、現像が終わったレジスト表面に第7の金属であるニッケルをスパッタリング法によって成膜すると図3(b)に示すようになる。18が第2のレジストが現像された部分に成膜された第7の金属であるニッケル膜、19が現像されない第2のレジスト層に形成されたニッケル膜になる。この18および19の部分はスパッタリング法による真空成膜を行なうが、これに限定されるものではない。また、18の部分はスパッタリング条件を制御してなるべく山状になるようにする。

【0030】その後、溶剤によって現像されなかった第2のレジスト層および19の第7の金属膜を除去する。そして13のガラス製の第2の原盤から剥離すると、図3(c)に示すようになる。

【0031】図4を用いて図3に示す本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理について説明する。

【0032】23のガラス製の第2の原盤にスタンプの土台となる金属を成膜し、その部分を電極にしてさらに金属を電鍍した表面に第2のレジストを塗布し、露光および現像すると、25の部分が現像されずに残りこれは台形状になる性質がある。この台形になる具合は用いる第2のレジストの性質や露光条件によって変わる。そうすると21のレジストの表面部が回折限界であると、22の第2のレジストの低面部は回折限界以下になる。この22の部分に24のように金属を成膜すると、この幅は当然22の幅となり、露光に用いる光学系の回折限界より狭くなる。その後第2の原盤上に残った第2のレジストやその第2のレジストの上に成膜された金属は溶剤によって容易に剥離できる。これによって、従来より細かい溝や小さいピットを有する光記録媒体用スタンプを形成することが可能になる。

【0033】(実施例3)以下本発明の請求項3について図面に基づいて説明する。図5(a)から図5(c)は本発明になる光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【0034】26はガラス製の第3の原盤、27はポジ型の第3のレジスト層、28は第3のレジストの露光部分、29は第3のレジストの現像部分、30は第8の金属層であるAgSi層、31は第9の金属であるニッケル膜、32は31の上に電鍍して形成した第10の金属

であるニッケル層、33は完成したスタンプのグループ部を示す。

【0035】図6は本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。34はレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅である。35は34の幅の溝を36の金属で埋めることによって形成される幅である。36はAgSi層、37はニッケル層、38はガラス製の第3の原盤である。

【0036】図5(a)から図5(c)に示す光記録媒体用スタンプの作成は以下の方法による。まず、26のガラス製の第3の原盤の表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)のペーパー処理をした後、27のポジ型の第3のレジストを塗布する。次にそのレジスト層をHeCdレーザー(442nm)を用いて、NAが0.9の光学系を用いてほぼ回折限界で露光する。そうすると27のレジスト層に28の露光部分が形成され、図5(a)に示すようになる。その後アルカリ溶液を用いてこの第3のレジスト層を現像すると29の第3のレジストの現像部分が形成される。そして、現像が終わったレジスト表面に30の第8の金属であるAgSi合金をスパッタリング法によって成膜し、さらにその上に31の第9の金属であるニッケルをスパッタリング法によって真空成膜し、32の第10の金属であるニッケルを電鍍すると図1(b)に示すようになる。次に、これを第3のガラス原盤から剥離し、アンモニア系の銀剥離液を用いて第8の金属であるAgSi層を剥離すると図1(c)に示すようになる。これによって33のスタンプのグループ部ができるが、この際レーザーカッティングに用いた光学系の回折限界以下になる。

【0037】図6を用いて本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理について説明する。

【0038】38のガラス原盤にレジストを塗布し、回折限界で露光および現像すると34の幅が達成される。そして、この上に後で溶解可能である第8の金属であるAgSiをスパッタ法によって真空成膜すると、現像された溝がある程度埋まり、34の幅を36の金属で埋めることによって35の幅が達成される。この35の幅は34の回折限界で露光した場合に形成される幅より狭くすることができる。36は後で溶解可能であり、真空成膜したときにグレインサイズを小さくすることが可能であることが望まれるので、AgSiなどが好ましい。その後36の上に37のニッケル層を真空成膜し、さらにニッケルを電鍍し、38のガラス原盤から剥離し、36の金属膜を剥離することによって形成される。これによって、従来より細かい溝や小さいピットを有する光記録媒体用スタンプを形成することが可能になる。

【0039】(実施例4)以下本発明の請求項4について図面に基づいて説明する。図7(a)から図7(c)は本発明になる光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。39はガラス製の第4の原盤、40はポジ型

11

の第4のレジスト層、41はレーザー光照射によってカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有する第1の水溶性樹脂層、42は第4のレジストの露光部分、43は第1の水溶性樹脂層の露光部分、44は第4のレジストの現像された部分、45は44の上に成膜された第11の金属膜であるニッケル膜、46は45の金属膜を電極にして電鍍される第12の金属層であるニッケル層、47は完成した光記録媒体用スタンパである。

【0040】図8は本発明になる光記録媒体用スタンパの作成原理を説明するための図である。48はレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅である。49は現像によって形成される幅であり、48より狭くなる。50はガラス製の第4の原盤、51はレジストが現像された部分に形成された第11の金属膜である。

【0041】図7(a)から図7(c)に示す光記録媒体用スタンパの作成は以下の方法による。まず、39のガラス製の第4の原盤の表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)のペーパー処理をした後、40のポジ型の第4のレジストを1400Å塗布し、60℃で5分アブリベークする。その上に、アニオン系の第1の海面活性剤を溶解した水溶液で、第4の原盤を回転させながらリンスする。そして、41のレーザー光照射によってカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有する第1の水溶性樹脂層をスピコート法によって200Å形成する。これは、ポリビニルピロリドンに結晶性ポリウレタン樹脂を分散させたものを用いた。その後、HeCdレーザー(442nm)を用いて、NAが0.9の光学系を用いてほぼ回折限界で露光する。そうすると、42の第4のレジストの露光部分が、43の第1の水溶性樹脂層の露光部分ができる。その後、アニオン系の第2の界面活性剤を含有する水でリンスし、アフターベークをし、アルカリ溶液を用いて現像すると44の第4のレジストの現像された部分ができる。そしてこの44の上に45の第11の金属膜であるニッケル膜をスパッタリング法を用いて真空成膜する。そして、この45の金属膜を電極にして電鍍される46の第12の金属層であるニッケル層を形成する。その後、第4の原盤から剥離することによって、47の光記録媒体用スタンパができる。

【0042】次に、図8を用いて本発明になる光記録媒体用スタンパの作成原理について説明する。50のガラス製の第4の原盤に、第4のレジストを塗布し、その上にさらに水溶性樹脂層を形成し、それを現像するとレジストの上に形成された水溶性樹脂層の分だけ溝幅は浅くしかも細くなる。その後51のレジストが現像された部分に形成された第11の金属膜を形成する。この場合、水溶性樹脂層が熱によりカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有すると、熱により透過率

12

が上昇する領域と、光スポットの領域がずれ、それらの重なった部分だけ、レジストが露光されることになり、48のレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅より狭い、49の現像によって形成される幅が達成される。これによってマスキングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ピットは小さいものを形成することが可能になる。

【0043】本実施例4において、44の第4のレジストの現像部分に直接45の第11の金属膜であるニッケル膜を成膜したが、44の上に本実施例3で示した様に、後で溶解可能なAgSiのような第13の金属膜を形成した後に、45の第11の金属膜を成膜してもよい。この場合、この第13の金属膜を後で溶解する工程が増えることになる。これは、第12の金属層を電鍍するとき、第4の原盤から剥離することを防ぐため、あるいは第4の原盤から完成したスタンパを剥離するときにレジスト残りを除去するために用いられる場合である。

【0044】(実施例5)以下本発明の請求項5について図面に基づいて説明する。図9(a)から図9(c)は本発明になる光記録媒体用スタンパの製造方法の概念図である。52はガラス製の第5の原盤、53は第5のレジスト層、54はレーザー光照射によってカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有する第2の水溶性樹脂層、55は第5のレジストの露光部分、56は第2の水溶性樹脂層の露光部分、57は第5のレジストの現像された部分、58は57の上に成膜された第14の金属膜であるニッケル膜、59は58の金属膜を電極にして電鍍される第15の金属層であるニッケル層、60は完成した光記録媒体用スタンパである。

図10は本発明になる光記録媒体用スタンパの作成原理を説明するための図である。61はレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅である。62は現像によって形成される幅であり、61より狭くなる。63はガラス製の第5の原盤、62はレジストが現像された部分に形成された第14の金属膜である。

【0045】図9(a)から図9(c)に示す光記録媒体用スタンパの作成は以下の方法による。まず、52のガラス製の第4の原盤の表面をHMDS(ヘキサメチルジシラザン)のペーパー処理をした後、53のポジ型の第4のレジストを1400Å塗布し、60℃で5分アブリベークする。その上に、アニオン系の第3の海面活性剤を溶解した水溶液で、第5の原盤を回転させながらリンスする。そして、54のレーザー光照射によってカッティングに用いるレーザー光の透過率が上昇する性質を有する第2の水溶性樹脂層をスピコート法によって200Å形成する。これは、ポリビニルピロリドンに光カチオン発生剤とカチオンにより退色する性質を有する物質を分散させたものを用いた。その後、HeCdレーザー(442nm)を用いて、NAが0.9の光学系を用いてほぼ回折限界で露光する。そうすると、55の第4の

13

レジストの露光部分、56の第1の水溶性樹脂層の露光部分ができる。その後、アニオン系の界面活性剤を含有する水でリンスし、アフターベークをし、アルカリ溶液を用いて現像すると57の第5のレジストの現像された部分ができる。そしてこの57の上に58の第14の金属膜であるニッケル膜をスパッタリング法を用いて真空成膜する。そして、この58の金属膜を電極にして電鍍される59の第15の金属層であるニッケル層を形成する。その後、第5の原盤から剥離することによって、60の光記録媒体用スタンプができる。

【0046】次に、図10を用いて本発明になる光記録媒体用スタンプの作成原理について説明する。63のガラス製の第5の原盤に、第5のレジストを塗布し、その上にさらに水溶性樹脂層を形成し、それを現像するとレジストの上に形成された水溶性樹脂層の分だけ溝幅は浅くしかも細くなる。その後64のレジストが現像された部分に形成された第14の金属膜を形成する。この場合、水溶性樹脂層がカッティングに用いるレーザー光によりカチオンを発生し、pHが変わりそれによって透過率が上昇する性質を有すると、レーザー光によって透過率が上昇する領域と、光スポットの領域がずれ、それらの重なった部分だけ、レジストが露光されることになり、61のレーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅より狭い、62の現像によって形成される幅が達成される。これによってマスタリングに用いた光学系の回折限界より溝幅は細くすることができ、ビットは小さいものを形成することが可能になる。

【0047】本実施例5において、57の第5のレジストの現像部分に直接58の第14の金属膜であるニッケル膜を成膜したが、57の上に本実施例3および実施例4で示した様に、後で溶解可能なAgSiのような第13の金属膜を形成した後に、58の第14の金属膜を成膜してもよい。この場合、この第13の金属膜を後で溶解する工程が増えることになる。

【0048】本実施例5において、水溶性樹脂の中には光カチオン発生剤およびpHによって少なくとも442nmの波長の光の透過率が向上する物質を含有した。水溶性樹脂の母剤としてN-ビニルピロリドンを用いた。また、本実施例5においてはさらに、レジスト層の上に形成される水溶性樹脂の中に水溶性変成ナフトキノンジ

14

アジドを用いることもできたが、従来のレジストとの反応性を合致させるための目的である。また、レジスト層は表面が疎水性であり、その上に水溶性樹脂を薄く塗布することは非常に困難であるので、レジスト層表面を活性化した後に行なうことが必要になる。その活性化の方法としては、界面活性剤を塗布したり、プラズマ処理したりすることなどが考えられる。また、レジスト層の上に形成する水溶性樹脂層は非常に薄く形成しなければならないので、光に対する光学特性をレジストと合わせたLB膜により形成してもよい。この場合、LB膜は1か

ら数分子層形成できるように、分子中に親水基と疎水基を導入しなければならない。

【0049】(従来例との比較)次に、従来の方法によって作成した場合との比較について説明する。従来の方法はまず、ガラス製の原盤にHMDS処理をしてポジ型のレジスト層を約1500Å形成する。HeCdレーザーを用いてこれをカッティングする。その後水でリンスして露光した部分のレジスト中のナフトキノンジアジドをインデンカルボン酸にする反応を促す。そして、アルカリ溶液を用いてレジスト層を現像する。現像が終わったレジスト表面にニッケル層をスパッタ法によって約1000Å成膜する。そしてこの形成したニッケル層を電極にしてさらにニッケルを電鍍する。その後、電鍍したニッケル層をガラス製の原盤から外し、外周部及び内周部を加工して光記録媒体用スタンプを形成する。この場合HeCdレーザーを用いて、対物レンズのNAを0.9にしても、レーザー光のスポットの直径が0.4μmより小さくならないため得られる溝の幅やビット径は略0.4μmであった。以上のように、従来の場合はスポット径が略0.4μmであり、形成された溝やビットの幅は0.4μmより大きくなったのに対し、本実施例1から5に示す本発明による方法を用いると0.3μmから0.2μmの幅の溝やビットを形成することが可能であった。

【0050】本実施例1から本実施例5に示した方法で作製した光記録媒体用スタンプを用いて作製した光記録媒体概念図を図11に示す。本実施例1から実施例5に示した方法で作製した光記録媒体用スタンプを用いて、ポリカーボネートの基板を成形し、415nmの短波長レーザーを用いて記録および再生を行なったところ、記録密度が従来より3から4倍増加させることが可能であることが確認された。

【0051】63は本実施例1から5における方法により作製したスタンプを用いて成形したポリカーボネートの基板、64はPt/Co系の周期多層膜の記録膜、65は有機保護層、66は本発明によって形成される溝である。この場合溝幅を0.25μmとし、トラック溝ピッチを0.9μmとした。記録膜には400nm付近で一回転角の大きくとれるようにPt/Co系の周期多層膜を用いた。このPt/Co系の周期多層膜はCoとPtを多層交互に成膜したものである。この記録膜にはTbFeCoCr/NdCo/TbFeCoの多層膜やNdDyFeCo/NdCo/NdDyFeCo、NdDyTbFeCo/NdCo/NdDyTbFeCoを用いても同様な結果が得られた。

【0052】尚、本発明はこれらの実施例に限定されずと考えるべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0053】例えば、図1における1、図3における13、図5における26、図7における39および図9に

10

20

30

40

50

における52としてガラス原盤を用いたが、ガラスに限らずアルミナ、シリカ、マグネシア、サイアロン、シリコンカーバイド、シリコンウエハー、窒化珪素、窒化アルミニウムなどのセラミックスや半金属物質を用いてもよい。また、本実施例1に示す図1および図2における第1の金属、本実施例3の第8の金属、本実施例4および本実施例5における第13の合金としてAgSiを用いたが、これはアンモニア系の銀剥離液によって容易に第2の金属と剥離できる。そのためこの第1、第8および第13の金属はこれに限定されるものではない。

【0054】また、本実施例1から5において、第1、第8および第13の金属以外としてはすべてニッケルを用いたが、例えば第2の金属は第3の金属を電鍍するための電極になるものであれば差し支えないので、NiCu、NiCo、NiAg、NiAuなどのニッケル合金の他に、Cu、Agなどの単体金属あるいは別の合金系でも構わない。そして、例えば第3の金属や第6の金属は、スタンプを形成する土台になるもので、電鍍によって形成される程度の硬度があるものであれば用いることができる。さらに、例えば、第4の金属は第3の金属の上に形成されるものであり、第3の金属との密着性が必要となるので、第4の金属と同種のものが好ましくなる。この第4の金属や第7の金属は特に密着力と真空成膜時のグレインサイズ等を考慮してやる必要がある。密着力を向上させるため、CrやCr合金などを添加したニッケルを用いてもよい。また、真空成膜時のグレインサイズを小さくするため他の金属やSi等を添加してもよい。

【0055】さらに、本実施例1の第1の金属、本実施例3の第8の金属および本実施例4および本実施例5の第13の金属である後で溶解可能な金属膜には2つの条件が必要になる。一つは真空成膜したときにグレインサイズが小さいこと、もう一つは光記録媒体用スタンプの材質となる金属と異なる条件で分離できるものでなければならない。すなわち、特殊な溶液によって溶解することが必要になる。従って、本実施例のように真空成膜したときにグレインサイズが小さくなるようにAgにSi、Ge、Al、Mg、Znなどの金属を含むものをアンモニア系の銀剥離液で剥離すること、あるいはAl、Mg、Znなどの両性金属に種々の不純物を添加してグレインサイズを小さくして、後でアルカリ溶液によって溶解させることなど、反応性の違いを利用することもできる。

【0056】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば光記録媒体に用いるスタンプのトラック溝の幅を従来のものより細く、ビットを従来のものより小さくできるので、光記録媒体の記録密度を増加させる短波長記録のための記録膜を用いた系に必要な基板を提供することができるようになり、それによって光記録媒体の記録密度を増加さ

せることが可能になるという効果を有する。また、従来の光学系を用いて、従来より細い溝や小さいビットを形成できるという効果も有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明になる請求項1に示す光記録媒体用スタンプの製造方法を示す概念図である。

【図2】 本発明になる請求項1に示す記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【図3】 本発明になる請求項2に示す光記録媒体用スタンプの製造方法を示す概念図である。

【図4】 本発明になる請求項2に示す光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【図5】 本発明になる請求項3に示す光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【図6】 本発明になる請求項3に示す光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【図7】 本発明になる請求項4に示す光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【図8】 本発明になる請求項4に示す光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【図9】 本発明になる請求項5に示す光記録媒体用スタンプの製造方法の概念図である。

【図10】 本発明になる請求項5に示す光記録媒体用スタンプの作成原理を説明するための図である。

【図11】 本実施例1から実施例5に示した方法で作製した光記録媒体用スタンプを用いて作製した光記録媒体の概念図である。

【符号の説明】

- 1・・・ガラス製の第1の原盤
- 2・・・第1のレジスト層の末露光部
- 3・・・第1のレジストの露光部分
- 4・・・現像された部分の第1の金属膜
- 5・・・現像されない部分の第1の金属膜
- 6・・・真空成膜および電鍍によって形成される第2および第3の金属層
- 7・・・6を型にして第4の金属を電鍍した部分
- 8・・・レーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅
- 9・・・現像によって形成される第1のレジストの下部の幅
- 10・・・ガラス製の第1の原盤
- 11・・・第1のレジストが現像された部分に形成された金属膜
- 12・・・現像されずに残った第1のレジスト部
- 13・・・ガラス製の第2の原盤
- 14・・・第5の金属膜
- 15・・・第6の金属層
- 16・・・第2のレジストの露光部分
- 17・・・第2のレジスト層の末露光部
- 18・・・第2のレジストが現像された部分に成膜された

17

18

第7の金属膜

19・現像されない第2のレジスト層に形成された第7の金属膜

20・完成した光ディスク用スタンパ

21・レーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅

22・現像によって形成される第2のレジストの下部の幅

23・ガラス製の第2の原盤

24・第2のレジストが現像された部分に形成された第7の金属膜

25・現像されずに残った第2のレジスト部

26・ガラス製の第3の原盤

27・ボジ型の第3のレジスト層

28・第3のレジストの露光部分

29・第3のレジストの現像部分

30・第8の金属層であるAgSi層

31・第9の金属であるニッケル膜

32・31の上に電鍍して形成した第10の金属であるニッケル層

33・完成したスタンパのグループ部

34・レーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅

35・34の幅の溝を36の金属で埋めることによって形成される幅

36・AgSi層

37・ニッケル層

38・ガラス製の第3の原盤

39・ガラス製の第4の原盤

40・第4のレジスト層

41・第1の水溶性樹脂層

42・第4のレジストの露光部分

43・第1の水溶性樹脂層の露光部分

44・第4のレジストの現像された部分

45・44の上に成膜された第11の金属膜であるニッケル膜

46・45の金属膜を電極にして電鍍される第12の金属層

47・完成した光記録媒体用スタンパ

48・レーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅

49・現像によって形成される幅

50・第4のガラス原盤

51・レジストが現像された部分に形成された第11の金属膜

52・ガラス製の第5の原盤

53・第5のレジスト層

54・第2の水溶性樹脂層

55・第5のレジストの露光部分

56・第2の水溶性樹脂層の露光部分

57・第5のレジストの現像された部分

58・57の上に成膜された第14の金属膜であるニッケル膜

59・58の金属膜を電極にして電鍍される第15の金属層

60・完成した光記録媒体用スタンパ

61・レーザーカッティングに用いる光学系の回折限界によって決まる幅

62・現像によって形成される幅

63・ガラス製の第5の原盤

62・レジストが現像された部分に形成された第14の金属膜

63・本実施例1から5の方法により作製したスタンパを用いて成形したボ

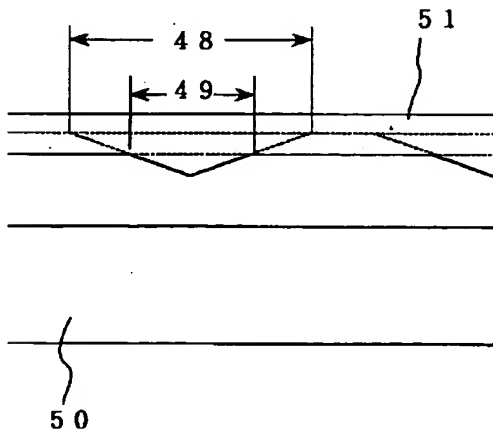
リカーボネートの基板

64・Pt/Co系の周期多層膜の記録膜

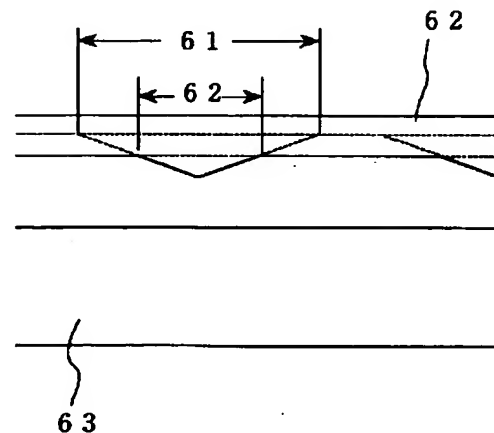
65・有機保護層

66・本発明によって形成される溝

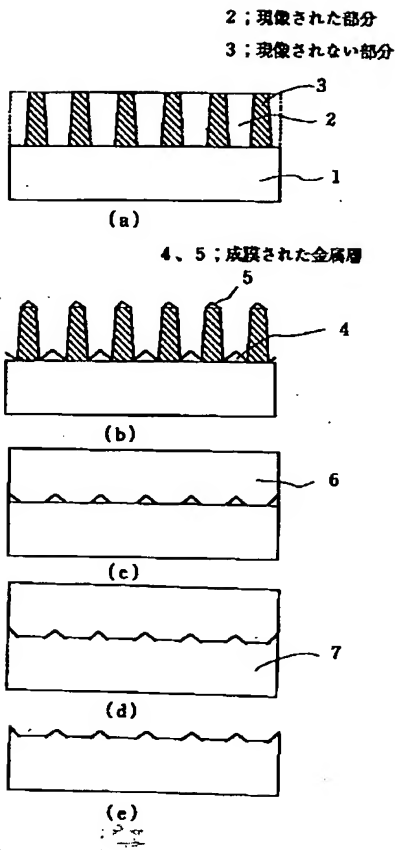
【図6】



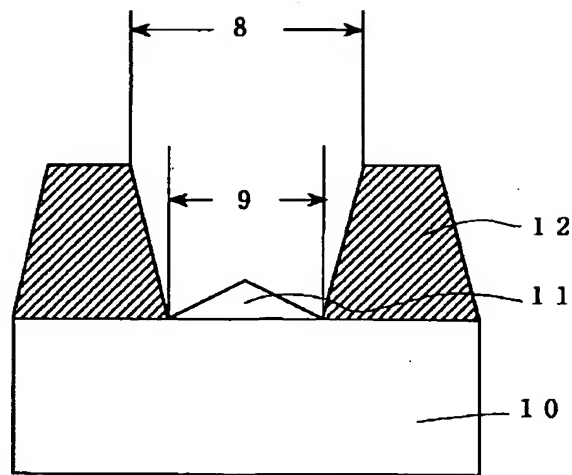
【図10】



【図1】

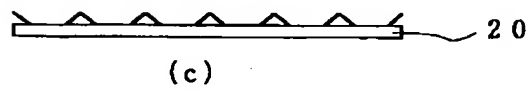
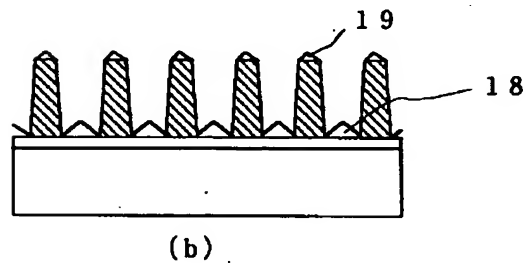
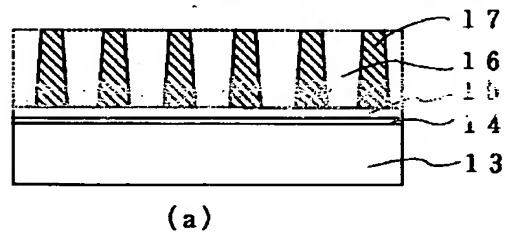


【図2】

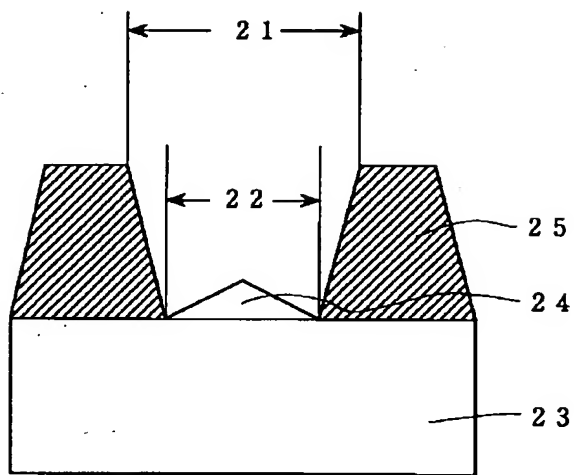


【図3】

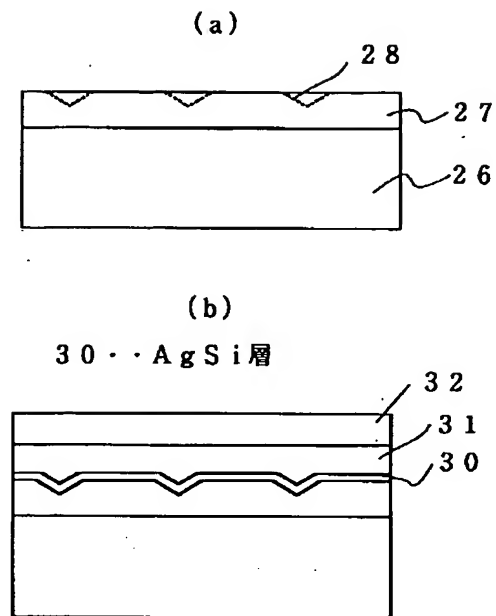
15; 第6の金属層
16; 第2のレジストの露光部分
17; 第2のレジストの未露光部分



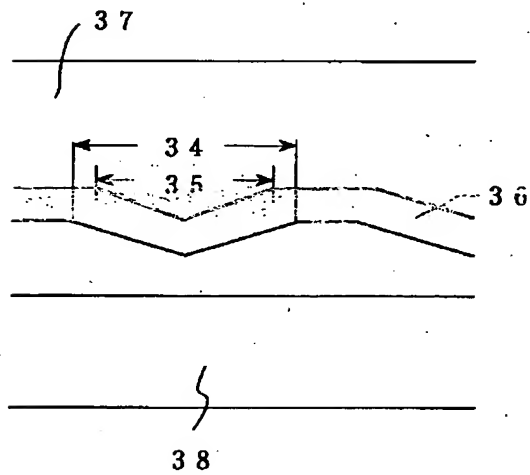
【図4】



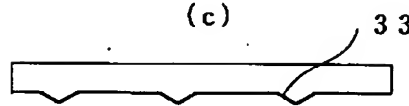
【図5】



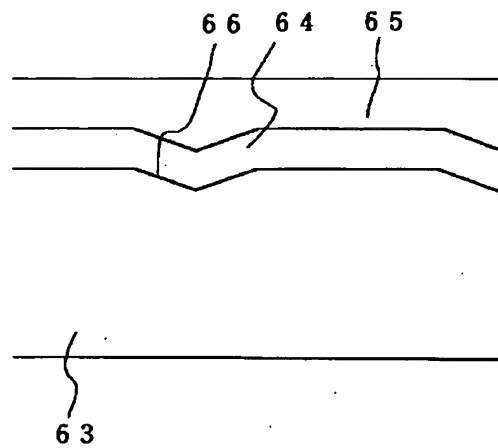
【図6】



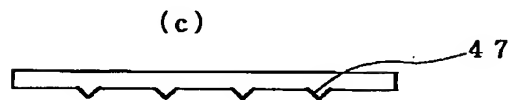
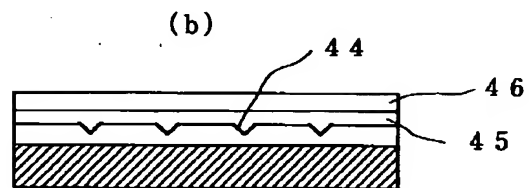
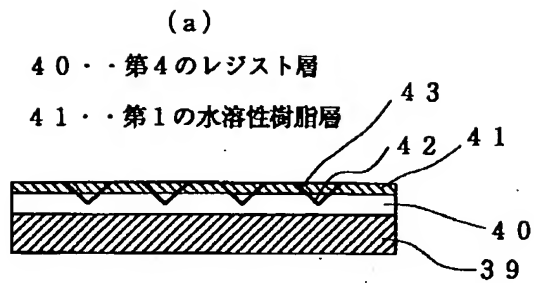
(c)



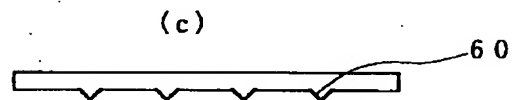
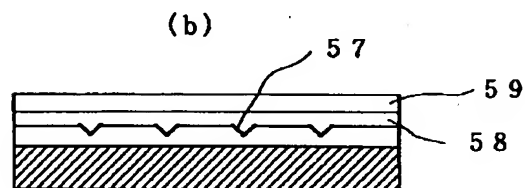
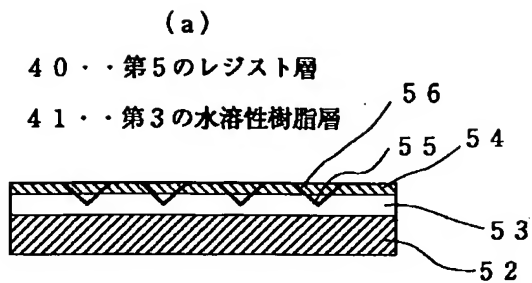
【図11】



【図7】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成4年12月18日

【手続補正1】

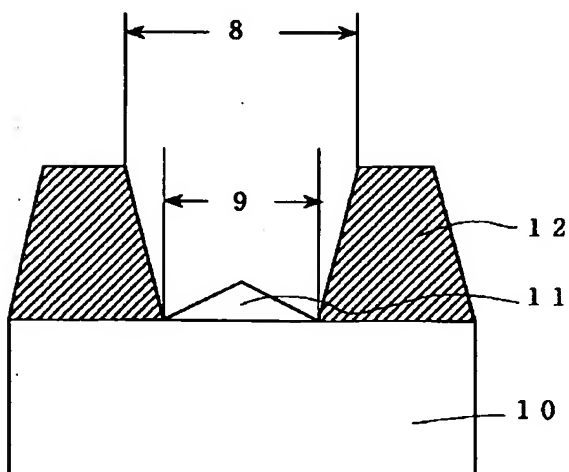
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

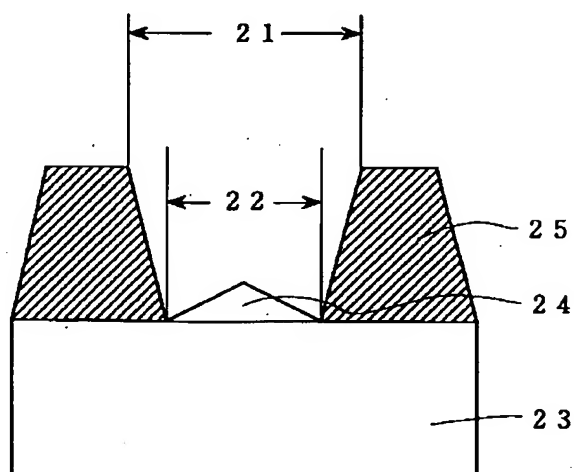
【補正方法】変更

【補正内容】

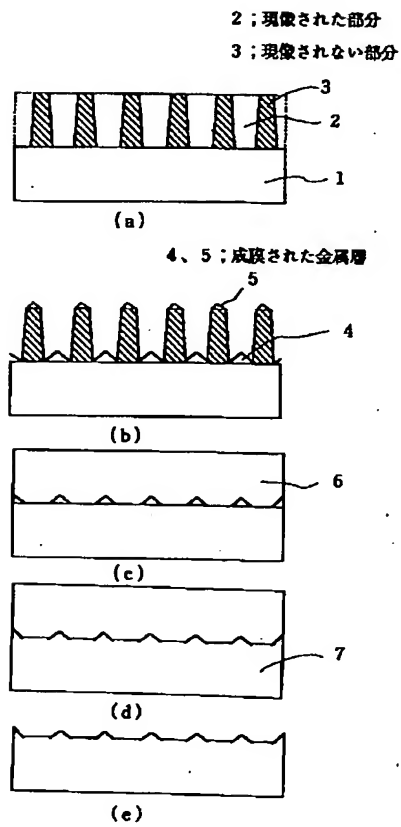
【図2】



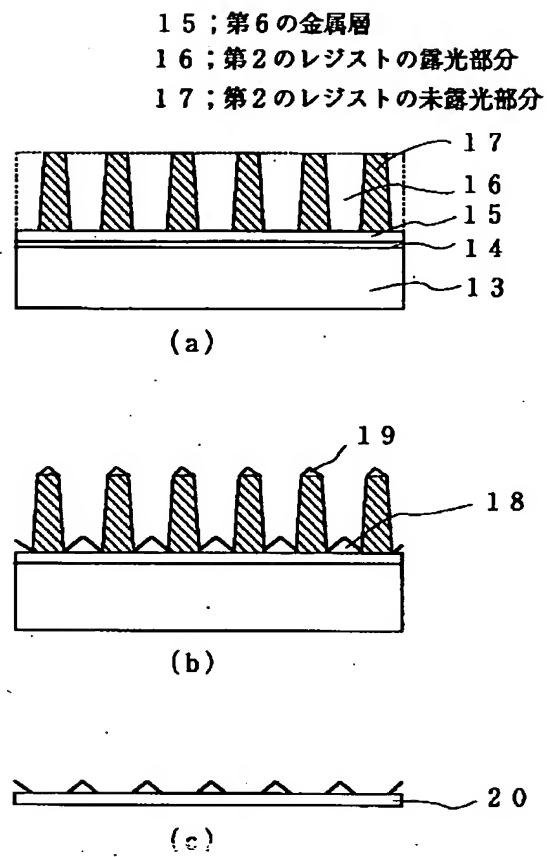
【図4】



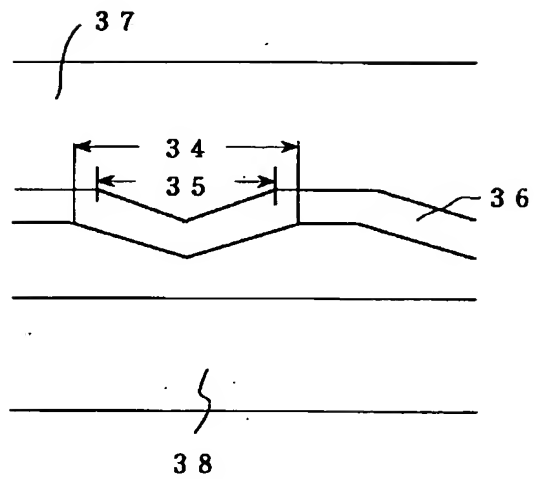
【図1】



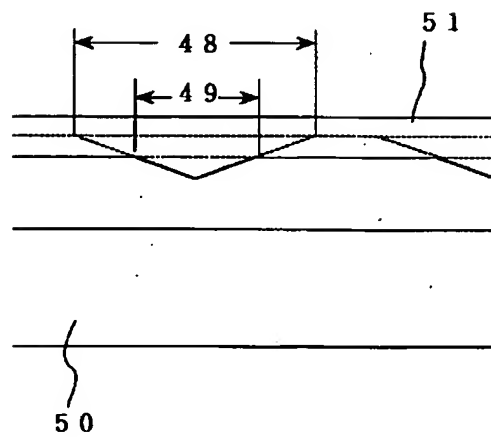
【図3】



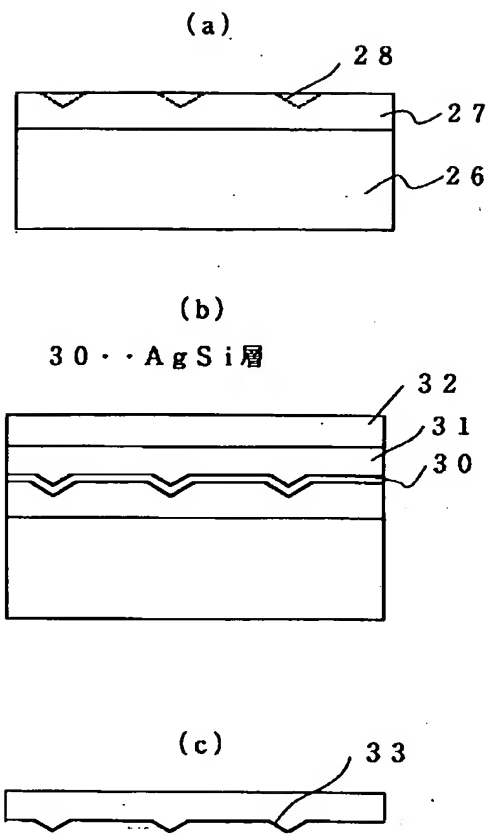
【図6】



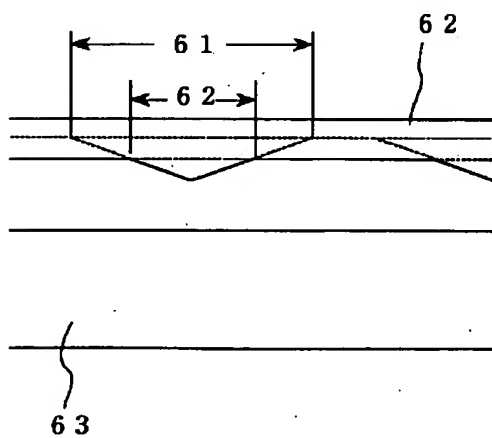
【図8】



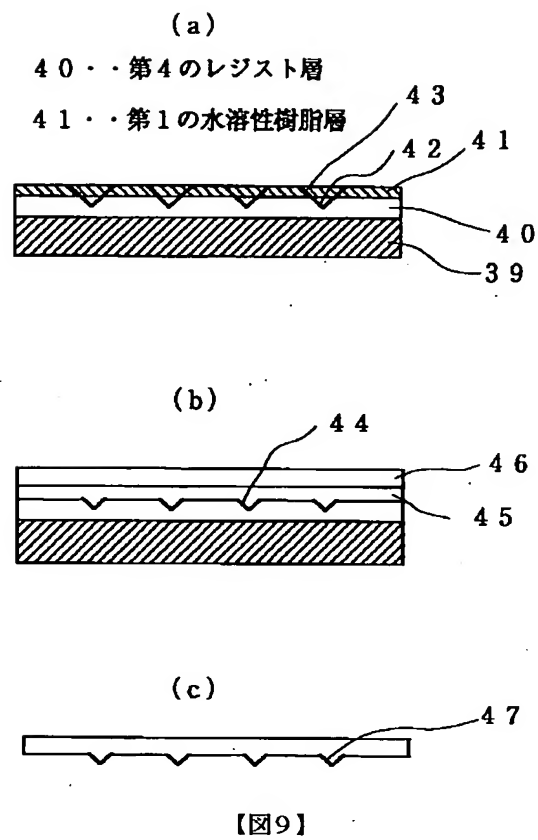
【図5】



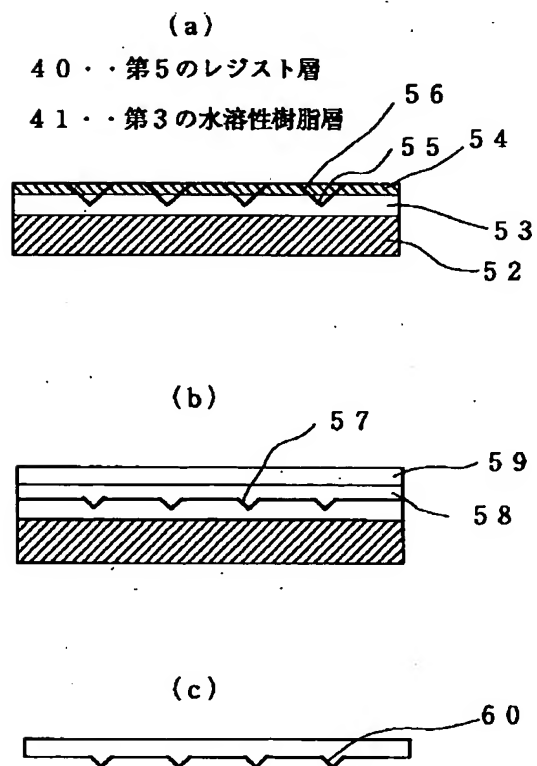
【図10】



【図7】



【図9】



【図11】

